

No title available

Patent Number: ☐ DE4320969
Publication date: 1995-01-05
Inventor(s): MAYER BERND DR (DE); GRABBE MICHAEL (DE); RINK HEINZ-PETER DR (DE);
MEISENBURG-UWE DR (DE)
Applicant(s):: BASF LACKE & FARBEN (DE)
Requested Patent: ☐ EP0708788 (WO9500570), B1
Application Number: DE19934320969 19930624
Priority Number(s): DE19934320969 19930624
IPC Classification: C08G18/08 ; C08L75/04 ; C08J3/03 ; C09D175/04 ; C09D5/02 ; B05D7/02 ; B05D7/14 ;
C08G18/10 ; C09J175/04 ; C14C11/00 ; C09D5/38 ; C09D17/00 ; C09D7/12 ; C09D7/02
EC Classification: C08G18/08B6, C08G18/08D2B5
Equivalents: BR9406904, ES2144056T, JP8511818T, ☐ WO9500570, ZA9404228

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



Eur pean Patent Office
Office ur péen des br vets

(11)

EP 0 708 788 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung
des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.01.2000 Patentblatt 2000/03

(51) Int. Kl.⁷: **C08G 18/08, C09D 175/04**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/01956

(21) Anmeldenummer: **94920942.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/00570 (05.01.1995 Gazette 1995/02)

(22) Anmeldetag: **16.06.1994**

(54) **ÜBERZUGSMITTEL AUF DER BASIS VON POLYURETHANHARZEN UND IHRE VERWENDUNG**

COATINGS BASED ON POLYURETHANE RESINS AND THEIR USE

REVETEMENTS A BASE DE RESINES POLYURETHANNE ET LEUR UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

GRABBE, Michael
D-48308 Senden (DE)
RINK, Heinz-Peter
D-48153 Münster (DE)
MEISENBURG, Uwe
D-47259 Duisburg (DE)

(30) Priorität: **24.06.1993 DE 4320969**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.05.1996 Patentblatt 1996/18

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings**
Aktiengesellschaft
48165 Münster (DE)

(74) Vertreter:
Fitzner, Ulrich, Dr. et al
Dres. Fitzner & Münch
Rechts- und Patentanwälte
Lintorfer Strasse 10
40878 Ratingen (DE)

(72) Erfinder:
MAYER, Bernd
D-48165 Münster (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 261 775 DE-A- 4 013 546

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 708 788 B1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Überzugsmittel auf der Basis von Polyurethanharzen, bei dem in einem Ester als Lösemittel aus

a) mindestens einer Verbindung mit 2 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen,

b) mindestens einem Di- und/oder Polyisocyanat,

c) mindestens einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen mindestens eine Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppe aufweist, die vor oder nach dem Einbau der Komponente (1 c) in das Polyurethanmolekül neutralisiert wird, und

d) mindestens einer Verbindung mit mindestens 3 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen

ein Polyurethanharz hergestellt wird, wobei bevorzugt aus den Komponenten (a), (b) und (c) ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt wird, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend zumindest teilweise mit der Komponente (d) umgesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Überzugsmittel, Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie Verfahren zum Beschichten von Substraten unter Verwendung dieser Überzugsmittel.

Dem Fachmann sind wäßrige Polyurethandispersionen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. Von technischer Bedeutung ist insbesondere das sogenannte Acetonverfahren. Hierbei wird im allgemeinen zunächst ein Präpolymer mit NCO-Endgruppen hergestellt, welches anschließend in einem inerten Lösungsmittel gelöst wird, worauf sich gegebenenfalls die Kettenverlängerung in Lösung zum höhermolekularen Polyurethan anschließt. Die bei dem sogenannten Acetonverfahren verwendeten Lösungsmittelzusätze von Niedrigsiedern, wie z.B. Aceton, sind u.a. notwendig, um die Viskosität des Präpolymeren zu senken und dieses damit handhabbar zu machen, wodurch eine anschließende Dispergierung erst möglich wird.

Der Nachteil solcher Herstellverfahren ist unter der Berücksichtigung der meisten vorhandenen Forderung nach lösemittelfreien Produkten, daß ein technisch aufwendiger Destillationsschritt an das Dispergierv Verfahren angeschlossen werden muß, um den Niedrigsieder, wie Aceton, zumindest überwiegend zu entfernen. Ketone, wie z.B. Aceton, bedingen nämlich schlechte lacktechnologische Eigenschaften im wäßrigen System. Zudem sind Ketone, wie Aceton, fischgiftig und zeichnen sich durch relativ niedrige Flammpunkte (Aceton - 18°C, Methyl ethylketon - 4,4°C und Methylisobutylketon + 15,5°C) aus. In den USA sind Methyl ethylketon und Methylisobutylketon auf der Liste der gefährlichen luftverschmutzenden Substanzen, so daß auch Restmengen im Lack vermieden werden sollten.

Der Austausch von Ketonen gegen andere Lösemittel wird in einem Stripp-Prozeß durchgeführt. Hierbei entfernt man das Keton im Gemisch mit dem zweiten Lösemittel unter Vakuum. Dies bedeutet einen zusätzlichen Verfahrensschritt, der das Verfahren nicht nur verkompliziert, sondern auch zu einer Verteeuerung des Produkts führt. Dies nicht zuletzt deshalb, weil das vorzugsweise eingesetzte Aceton nicht wieder ohne weiteres in den Prozeß zurückgeführt werden kann, da bevorzugt wasserfreies Aceton eingesetzt wird. Somit stellt sich für den Fachmann die Frage, ob und ggf. bis zu welcher Menge ein Restlösemittelgehalt akzeptabel ist, da davon der Verfahrensaufwand abhängt. Um die Forderung nach einem gänzlich lösemittelfreien, nach diesem Verfahren hergestellten Produkt zu erfüllen, ist ein vergleichsweise hoher Aufwand notwendig.

Es besteht daher der Wunsch nach Lösemittelersatzstoffen, die statt der bislang bekannten verwendeten Lösemittel bei der Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen eingesetzt werden können. Die zu Ketonen alternativ verwendeten Lösemittel müssen dabei einige Anforderungen erfüllen:

- Zündtemperaturen > 200°C
- inert gegenüber Isocyanaten (auch eventuelle Verunreinigungen)
- großtechnisch verfügbar
- ausreichende Wassermischbarkeit (kann eventuell durch Cosolventien verbessert werden)
- Flammpunkt > 55°C
- lacktauglich (Verdampfbarkeit)
- günstiger Preis
- geeigneter Siedepunkt.

Neben Ketonen sind grundsätzlich auch Ether und Ester zur Synthese von Polyurethanharzen einsetzbar. Aus der DE-OS-40 13 546 ist es daher bekannt, mit Essigsäure veresterte Propandiole und/oder Triole als Lösemittel für die Herstellung von Polyurethandispersionen nach an sich bekannten Verfahren einzusetzen.

Die Verwendung dieser in der DE-OS-40 13 546 beschriebenen Lösemittel weist aber den Nachteil auf, daß Ester der Essigsäure, wie z.B. Methoxipropylacetat, Ethoxipropylacetat und Butoxipropylacetat, im allgemeinen hydrolyseempfindlich sind. Außerdem sind sie nicht zur Herstellung von Polyurethanen bei erhöhten Temperaturen von 100 bis 130°C geeignet, da sie sich im Reaktionsgemisch bei diesen Temperaturen bereits merklich zersetzen. Aufgrund immer schärferer Umweltauflagen besteht jedoch die Forderung nach möglichst festkörperreichen Polyurethanharzlösungen, deren Herstellung zur Beherrschung der Viskositätsprobleme aber die Anwendung erhöhter

Temperaturen erfordert. Außerdem sind höhere Temperaturen aufgrund der damit verbundenen Reaktionszeitverkürzung wünschenswert.

Ferner ist beispielsweise Methoxypropylacetat in der Praxis ungeeignet, da es 10 ppm einen zu niedrigen MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) aufweist. Außerdem ist Methoxypropylacetat in der Schwangerschaftsgruppe C eingestuft. Ethoxypropylacetat weist den Nachteil auf, daß die resultierenden Polyurethanlösungen eine sehr hohe Viskosität aufweisen. Butoxypropylacetat schließlich scheidet aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit aus.

Aus der DE-OS 41 10 520 ist es bekannt, Polyurethanharze in solchen Lösemitteln herzustellen, die im Lack verbleiben und nicht ausgetauscht werden müssen. Als Beispiele für geeignete Lösemittel werden Methoxypropylacetat, Ethoxyethylacetat (gebräuchliche Bezeichnung für Ethylenglykolmonoethyletheracetat) und N-Methylpyrrolidin genannt. Die genannten Acetate weisen jedoch die bereits aufgeführten Nachteile auf. Darüber hinaus weist Ethoxyethylacetat den Nachteil auf, daß dieses Lösemittel aufgrund der geltenden Bestimmungen beispielsweise in den USA nicht zum Einsatz gelangen kann. Diese aus der DE-OS 41 10 520 genannten Acetate kommen daher in der Praxis ebenfalls nicht zum Einsatz. N-Methylpyrrolidon (NMP) schließlich weist den Nachteil auf, daß es insbesondere bei niedrigen Temperaturen nicht aus dem Lackfilm abdampft. Zudem weisen die in NMP hergestellten Harze im Vergleich zu in EEP hergestellten Harzen höhere Viskositäten auf. Darüber hinaus ist die Farbzahl der in NMP hergestellten Harze höher.

Schließlich ist aus der EP-A-261 775 die Verwendung von Ethoxyethylpropionat als Lösemittel für Bindemittelzusammensetzungen für Formmassen bekannt, die Phenolharz und eine Isocyanatkomponente enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharzen zur Verfügung zu stellen, das die kostengünstige und strippprozeßfreie Herstellung von Polyurethandispersionen ermöglicht. Dabei sollte das Verfahren auch die Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen ermöglichen. Ferner sollten die nach diesem Verfahren hergestellten Polyurethandispersionen bei dem Einsatz in wäßrigen Überzugsmitteln zu Beschichtungen führen, deren mechanische Eigenschaften möglichst weitgehend den Eigenschaften der Beschichtungen entsprechen, die unter Verwendung herkömmlich hergestellter Polyurethandispersionen erhalten werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polyurethanharz in Ethoxyethylpropionat (EEP) als Lösemittel hergestellt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung der Polyurethanharze sowie die Verwendung von Ethoxyethylpropionat als Lösemittel zur Herstellung von Polyurethanharzen. Außerdem betrifft die Erfindung auch Überzugsmittel, die diese Polyurethanharze enthalten, Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie Verfahren zum Beschichten von Substraten unter Verwendung dieser Überzugsmittel und mit diesen Überzugsmitteln beschichtete Substrate.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß gerade der Einsatz von Ethoxyethylpropionat als Lösemittel zur Herstellung von Polyurethandispersionen in an sich bekannten Verfahren die strippprozeßfreie, kostengünstige Herstellung von Polyurethandispersionen ermöglicht. Dabei ist Ethoxyethylpropionat kommerziell verfügbar und ohne weiteres in größeren Mengen erhältlich. Vorteilhaft ist ferner, daß bei Verwendung von Ethoxyethylpropionat als Lösemittel aufgrund der guten viskositätsregulierenden Eigenschaften und der guten Beständigkeit bei erhöhten Temperaturen auch festkörperreiche Polyurethanharzlösungen hergestellt werden können. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanharzlösungen sind dabei über eine lange Zeitspanne von ca. mindestens 12 Monaten lagerstabil. Außerdem weist die Verwendung von Ethoxyethylpropionat als Lösemittel in den bekannten Verfahren zur Herstellung der Polyurethandispersionen den Vorteil auf, daß die anderen Verfahrensparameter nicht wesentlich geändert werden müssen. Schließlich weisen Beschichtungen, die unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethandispersionen hergestellt wurden, gute mechanische Eigenschaften auf, die mit den Eigenschaften von Beschichtungen vergleichbar sind, die unter Verwendung herkömmlich hergestellter Polyurethandispersionen erhalten wurden.

Im folgenden wird nun das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß in den an sich bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen Ethoxyethylpropionat als Lösemittel anstelle der üblicherweise eingesetzten Lösemittel verwendet wird. Ethoxyethylpropionat (auch 3-Ethoxypropionsäureethylester genannt) ist dabei in hervorragenderweise als Ersatzstoff für diese bislang üblichen und bekannten Lösemittel geeignet. Ethoxyethylpropionat ist gegenüber den zur Herstellung der Polyurethanharze eingesetzten Ausgangsstoffe nicht reaktiv und die erhaltenen Polyurethanharzlösungen sind über einen langen Zeitraum (mindestens 12 Monate) lagerstabil. Ethoxyethylpropionat ist außerdem kommerziell verfügbar und ohne weiteres in größeren Mengen erhältlich. Bei Einsatz von Ethoxyethylpropionat als Lösemittel anstelle der bislang üblichen Lösemittel müssen außerdem die anderen Verfahrensparameter nicht wesentlich geändert werden. Eine Umstellung auf das erfindungsgemäße Verfahren kann daher einfach und schnell sowie kostengünstig durchgeführt werden.

Unter Umständen kann es angezeigt sein, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einem erhöhten Reaktionsfestkörper (d.h. Lösemittelgehalt bei der Herstellung des Polyurethanharzes bevorzugt von weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper) und/oder Erhöhung des Anteils an Modifizierungsmittel und/oder Erhöhung der Reaktionstemperatur (besonders bevorzugter Bereich 100 bis 130°C) zu arbeiten, um so zu gewährleisten, daß das zahlenmittlere Molekulargewicht des erhaltenen Polyurethanharzes dem zahlenmittleren Molekulargewicht des auf herkömmliche Weise hergestellten Harzes entspricht. Dies kann aber anhand weniger Routineversuche leicht ermittelt werden.

Die zur Herstellung der Polyurethanharzlösungen bzw. Polyurethandispersionen geeigneten Ausgangsstoffe, wie z.B. Polyole, Isocyanate, Kettenverlängerungsmittel, reaktive zur Salzbildung befähigte Komponenten sowie weitere Hilfsstoffe, sind bekannt, und beispielsweise in den folgenden Schriften beschrieben:

DE-OS 26 24 442, DE-OS 32 10 051, EP-A 355 433, DE-OS 35 45 618, DE-OS 38 13 866, DE-OS 40 05 961, DE-OS 41 10 520 und DE-OS 40 13 546. Wegen Beispielen für geeignete Aufbaukomponenten der Polyurethanharze sei daher auf diese Schriften verwiesen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Polyurethanharzes wird bevorzugt zunächst ein isocyanatgruppenaufweisendes Präpolymer hergestellt, aus dem dann durch weitere Umsetzung, bevorzugt Kettenverlängerung, das gewünschte Polyurethanharz hergestellt wird. Die Umsetzung der Komponenten (a), (b) und

(c) erfolgt dabei nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Karl-Hanser-Verlag, München, Wien 1983), wobei bevorzugt eine stufenweise Umsetzung der Komponenten (z.B. Bildung eines ersten Zwischenproduktes aus den Komponenten (a) und (b), das dann mit (c) zu dem zweiten Zwischenprodukt umgesetzt wird) durchgeführt wird. Es ist aber auch eine gleichzeitige Umsetzung der Komponenten (a), (b) und (c) möglich. Beispiele für die Herstellung der Präpolymeren sind in der DE-OS 26 24 442 und der DE-OS 32 10 051 beschrieben. Daneben ist zur Herstellung der Polyurethanharze aber auch eine gleichzeitige Umsetzung der Komponenten (a), (b), (c) und (d) möglich.

Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung des Präpolymers aus den Komponenten (a), (b) und (c) beträgt üblicherweise bis zu 150°C, bevorzugt zwischen 80 und 150°C, besonders bevorzugt 100 bis 120°C. Höhere Reaktionstemperaturen von 100 bis 120°C führen dabei zur Reaktionszeitverkürzung und sind außerdem bei der Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen erwünscht, da so eine leichtere Handhabbarkeit der Harzlösungen (Viskositätsniedrigung) gegeben ist.

Die Umsetzung der Komponenten (a), (b) und (c) erfolgt in Ethoxyethylpropionat als Lösemittel. Die Menge an Ethoxyethylpropionat kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymerlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper, eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-% EEP, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.

Die Umsetzung der Komponenten (a), (b) und (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.

Zur Herstellung der Präpolymeren werden die Mengen der Komponenten (a), (b) und (c) so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0 : 1,0 und > 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole (Komponente (a)) können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und sie können reaktionsträge anionische Gruppen enthalten. Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedermolekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400 und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyolbestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

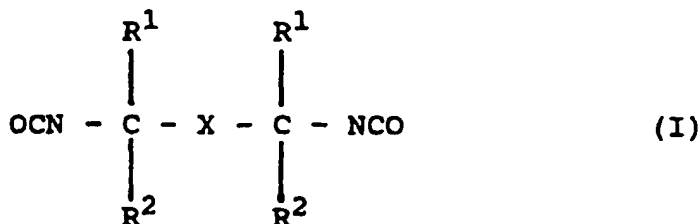
Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer zahlenmittleren Molmasse M_n von 400 bis 5000 bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollten keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Bevorzugt werden lineare Polyesterdiole eingesetzt.

Als Beispiele für Polyetherpolyole seien Polyoxialkylpolyole, insbesondere Polyoxipropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 300 bis 3000 (Zahlenmittel), genannt.

Es können als Komponente (a) auch Polyesterpolyole eingesetzt werden, deren Säurekomponente zumindest zum Teil aus dimeren Fettsäuren besteht. Derartige Systeme sind beispielsweise in der US-PS 4 423 179 beschrieben. Außer den aufgeführten Diolen sind zur Herstellung des Präpolymeren als Komponente (a) auch aminogruppenhaltige Verbindungen geeignet, bevorzugt werden jedoch die aufgeführten Di- und Polyole eingesetzt.

Als typische multifunktionelle Isocyanate (Komponente (b)) werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens 2 Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die isomeren oder isomeren Gemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanatkomponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt, dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)



eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls Halogen-, Methyl- oder Methoxy-substituierten Naphthyl-, Diphenyl- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylrest und R_1 und R_2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Methylrest, stehen.

Diisocyanate der Formel (I) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A 101 832, US-PS 3,290,350, US-PS 4,130,577 und der US-PS 4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)® verkauft).

Zusätzlich zu den Diisocyanaten der Formel (I) oder stattdessen können auch noch andere aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für zusätzlich einsetzbare Polyisocyanate werden 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, 4,4'-Bisphenylendiisocyanat, 1,4- und 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die Wasserdispersierbarkeit gewährleistet (Trägergruppen). Geeignete Trägergruppen sind nichtionische Gruppen (Z.B. Polyether), anionische Gruppen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische Gruppen.

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu Alkansäuren mit 2 Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das carboxylgruppenenthaltende Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyol-Bestandteils im NCO-Präpolymeren ausmachen.

Die durch die Carboxylgruppenneutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxialkansäuren im unneutralisierten Präpolymer ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind im allgemeinen weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispersierbarkeit erforderlich.

Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff. Bevorzugt liegt die Säurezahl im Bereich von 20 bis 30 mg KOH/g.

Als Verbindung, die mindestens 2 mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxi-propionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxibernsteinsäure oder Dihydroxibenzoesäure geeignet. Geeignet sind auch die durch Oxidation von Monosacharin zugänglichen Polyhydroxisäuren, zum Beispiel Glykolsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Glykuronsäure und dergleichen.

Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-5, 4,4'-Diamino-di-phenylethersulfonsäure und dergleichen.

Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der anionischen Gruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin und dergleichen. Erfolgt die Neutralisation in organischer Phase, wird bevorzugt Triethylamin eingesetzt, bei der Neutralisation in wäßriger Phase bevorzugt Dimethylethanolamin. Als Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, jedoch frei von zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind, können beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.

In einer zweiten Stufe werden die noch vorhandenen Isocyanatgruppen des Präpolymers mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Diese Reaktion führt insbesondere zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die Menge dieses Modifizierungsmittels wird durch seine Funktionalität und den NCO-Gehalt des Präpolymers bestimmt. Das Äquivalentverhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Modifizierungsmittel zu den NCO-Gruppen im Präpolymer sollte in der Regel geringer als 4:1 sein und vorzugsweise im Bereich zwischen 3:1 und 2:1 liegen.

Bevorzugt werden als Modifizierungsmittel für die Umsetzung mit dem Präpolymer Di-, besonders bevorzugt Tri- und/oder Polyole eingesetzt.

Es können aber auch andere Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen als Modifizierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Polyamine, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Umsetzung des Präpolymers mit dem Modifizierungsmittel in einem organischen Lösemittel durchführbar (kontrollierbar) ist und bei dieser Reaktion keine unerwünschten Reaktionen, wie zum Beispiel die beim Einsatz von Polyaminen häufig beobachtete Gelierung an der Eintropfstelle des Amins, auftreten.

Als Beispiel für mindestens 3 Hydroxylgruppen enthaltende Polyole seien Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit, u.s.w. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt. Die Umsetzung des Präpolymers mit dem Tri- und/oder Polyol wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zur Kettenverlängerung kommt.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Polyurethanharze weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000, bevorzugt 1.500 bis 20.000 (bestimmt jeweils gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard), sowie eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, bevorzugt 10 bis 30 mg KOH/g, auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, in Ethoxiethylpropionat gelösten Polyurethanharze

werden üblicherweise noch mit anderen Lösemitteln weiter verdünnt, so daß bevorzugt Polyurethanharzlösungen mit einem Festkörpergehalt von bis zu 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mit einem Festkörpergehalt von 50 bis 60 Gew.-%, erhalten werden. Wie jedoch bereits bei der Herstellung der Polyurethanharze größere Mengen Ethoxiethylpropionat eingesetzt, so kann auch auf das Verdünnen mit anderen organischen Lösemitteln verzichtet werden.

Beispiele für zum Verdünnen der Polyurethanharzlösung geeignete Lösemittel sind Butoxipropanol, Methoxibutanol, Propylenglykolmonopropylether, Propylenglykolmonoisopropylether, Methylglykol und Propylenglykolmono-tert-butylether. Die Auswahl dieser Lösemittel richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Überzugsmittel.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, in Ethoxiethylpropionat hergestellten und ggf. weiter verdünnten Polyurethanharzlösungen können direkt zur Herstellung der Basisfarben eines Mischsystems eingesetzt werden. In diesem Fall werden in die erhaltenen Polyurethanharzlösungen - wie in der DE-OS 41 10 520 beschrieben - nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren die weiteren Bestandteile der Basisfarben, wie zum Beispiel Pigmente, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe sowie gegebenenfalls andere, zusätzliche Bindemittel u.ä., eingearbeitet.

Zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln unter Verwendung des Mischsystems werden dann kurz vor der Applikation des Überzugsmittels die für den gewünschten Farbton benötigten wasserfreien Basisfarben sowie mindestens eine wasserenthaltende, pigmentfreie Komponente gemischt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, Ethoxiethylpropionat enthaltenden Polyurethanharzlösungen eignen sich außerdem zur Herstellung wäßriger Überzugsmittel. In diesem Fall wird die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Ethoxiethylpropionat enthaltende Polyurethanharzlösung in eine wäßrige Phase überführt, indem die Lösung nach dem Fachmann gut bekannten Methoden in Wasser dispergiert wird. Im Gegensatz zu den nach herkömmlichen Verfahren hergestellten Polyurethanharzlösungen ist es nicht erforderlich, das als Lösemittel verwendete Ethoxiethylpropionat abzudestillieren. Das Ethoxiethylpropionat kann vielmehr im Überzugsmittel verbleiben. Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, dem erhaltenen wäßrigen Überzugsmittel noch weitere Cosolventien zuzusetzen. Hierzu eignet sich insbesondere Butoxipropanol, da mit Butoxipropanol als Cosolvens hervorragende Applikationsergebnisse sowie hervorragende optische und mechanische Eigenschaften der resultierenden Beschichtung erzielt werden. Daneben sind - je nach Einsatzzweck und Anforderungsprofil der Überzugsmittel - auch noch andere Lösemittel als Cosolventien geeignet, wie zum Beispiel 3-Methoxibutanol, Propylenglykolmonopropylether, Propylenglykolmonotert.-butylether, Propylenglykolmonoisopropylether und Butylglykol.

Zur Herstellung wäßriger Überzugsmittel ist es aber auch möglich, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, in Ethoxiethylpropionat gelösten Polyurethanharze zunächst mit den obengenannten Cosolventien weiter zu verdünnen und diese verdünnten Polyurethanharzlösungen dann nach dem Fachmann gut bekannten Methoden in Wasser zu dispergieren. Je nach gewählten Cosolventien ist so die Dispergierung in Wasser ggf. leichter möglich.

Die Herstellung der wäßrigen Überzugsmittel aus den erfindungsgemäß hergestellten Polyurethandispersionen durch Einarbeiten der übrigen Bestandteile, wie zum Beispiel Pigmente, Hilfs- und Zusatzstoffe, weitere Bindemittel u.ä., erfolgt nach gut bekannten, üblichen Methoden (Mischen und ggf. Dispergieren) und braucht daher nicht näher erläutert zu werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanharze eignen sich insbesondere für den Einsatz in Beschichtungsmitteln, die zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 1.) eine Basislackbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
- 2.) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,
- 3.) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und
- 4.) die Deckschicht zusammen mit der Basisschicht gehärtet wird.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (1) aufgetragene Basislackbeschichtungszusammensetzung und/oder der in Stufe (3) aufgetragene Decklack ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyurethanharz enthält.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wäßrigen Polyurethandispersionen eignen sich ferner insbesondere für die Herstellung wäßriger Überzugsmittel für die Beschichtung von Automobilkarossen (Serienlackierung) und/oder Kunststoffteilen. Sie können aber auch auf anderen Substraten, z.B. Glas, Metallen, Holz u.ä. appliziert werden. Ferner werden sie bevorzugt für die Herstellung von wasserverdünnbaren Reparaturlacken, insbesondere im Bereich der Autoreparaturlackierung, eingesetzt. Insbesondere sind sie gut für die Herstellung von wäßrigen Basislacken für die Reparaturlackierung von Automobilen geeignet. Daneben finden die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethandispersionen aber auch noch vielfältige, andere Anwendungsgebiete, angefangen bei Klebstoffen über Lederfinishmassen bis hin zu Überzugsmitteln für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete, zum Beispiel Füller oder Überzugsmittel für Industriegüter, Großmaschinen u.ä..

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Polyester A

In einer für die Polyestersynthese üblichen Apparatur werden 891,2 Teile Pripol 1013 (handelsübliche Dimerfettsäure mit einem Monomeregehalt von maximal 0,1 %, einem Trimergehalt von maximal 2 %, einer

Säurezahl von 195 bis 198 mg KOH/g und einer Verseifungszahl von 198 - 202 mg KOH/g), 292,8 Teile Hexandiol-1,6, 360,3 Teile Isophthalsäure und 250,7 Teile Neopentylglykol mit Xylol als Schleppmittel bis zu einer Säurezahl < 5,0 umgesetzt. Das Xylol wird abdestilliert und der Polyester bis zu einer Säurezahl von 3 - 4 gefahren. Der Ansatz wird auf 110°C abgekühlt und mit Ethylethoxipropionat auf 70,2 % Festkörper angelöst. Der Polyester A weist einen M_n -Wert von 2333 und einem M_w -Wert von 4912 auf.

Polyester B

In einer für die Polyestersynthese üblichen Apparatur werden 371,2 Teile Pripol 1013, 107,7 Teile Cyclohexandimethanol, 723,3 Teile Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester, 17,2 Teile Ethylbutylpropandiol, 392,6 Teile Neopentylglykol, 0,8 Teile n-Butylzinnoxidhydrat und 1018,7 Teile Isophthalsäure mit Cyclohexan als Schleppmittel bis zu einer Säurezahl < 5,0 umgesetzt. Das Cyclohexan wird abdestilliert und der Polyester bis zu einer Säurezahl von < 1,5 gefahren. Der Ansatz wird auf etwa 110°C abgekühlt und mit Ethylethoxipropionat auf 79,5 % angelöst. Der Polyester B weist einen M_n -Wert von 2352 und einen M_w -Wert von 4578 auf.

Polyester C

Dieser Polyester entspricht Polyester B, jedoch in N-Methylpyrrolidon auf 79,5 % FK angelöst.

Beispiele 1 a, 1 b, 1 c und 1 d (Herstellung der Polyurethanharzlösungen 1a - 1d)

In einem 5 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wird eine Mischung aus 1.462,6 Teilen des Polyesterdiols A, 14,7 Teilen Neopentylglykol, 89,4 Teilen Dimethylolpropionsäure und 450,9 Teilen Tetramethylxyloldiisocyanat auf eine Reaktionstemperatur von a) 95°C, b) 105°C, c) 115°C bzw. d) 125°C erhitzt, bis ein konstanter NCO-Wert des Gemisches erreicht ist. Anschließend gibt man pro Mol Diisocyanatpräpolymer die 1,78-fache Menge an Molen Trimethylolpropan hinzu und läßt abreagieren, bis der Isocyanatgehalt praktisch Null ist. Das Gemisch wird mit 924 Teilen Butoxipropanol angelöst und auf einmal mit 55,7 Teilen N,N-Dimethylethanolamin bei einer Temperatur von 100°C versetzt. Abschließend wurde ein Festkörper von 60 % mit Butoxipropanol eingestellt.

Die Messung der GPC's erfolgte mit Tetrahydrofuran als mobiler Phase bei einer Flußrate von 0,9 ml/min und einem mittleren Druck von 24 bar an einer Trennsäule der Fa. Waters (Kombi) und Polystyrol als Standard.

Beispiel	1 a	1 b	1 c	1 d
Reaktionstemperatur °C	95	105	115	125
M_n	7010	6784	6065	5861
M_w	33612	33082	27655	28657

Beispiel 2: Herstellung der Polyurethanharzlösung 2

In einem 5 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wird eine Mischung aus 1.492,5 Teilen des Polyesterdiols B, 7,4 Teilen Neopentylglykol, 106,7 Teilen Dimethylolpropionsäure und 447,4 Teilen Tetramethylxyloldiisocyanat auf eine Reaktionstemperatur von 115°C erhitzt, bis ein konstanter NCO-Wert des Gemisches erreicht ist. Anschließend gibt man auf pro Mol Diisocyanat die 1,88-fache Menge an Molen Trimethylolpropan hinzu und läßt abreagieren, bis der Isocyanatgehalt praktisch Null ist. Das Gemisch wird mit 500 Teilen Butoxipropanol angelöst und auf einmal mit 53,2 Teilen Dimethylethanolamin bei einer Temperatur von 100°C versetzt. Abschließend wurde ein Festkörper von 60 % mit Butoxipropanol eingestellt (M_n 5426, M_w 18532).

Eine Anlösung von 10 Teilen dieses Harzes mit 3 Teilen N-Methylpyrrolidon wies eine Viskosität von 19 dPas (ICI-Platte Kegel-Viskosimeter) auf. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 4 - 5.

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung der Polyurethanharzlösung V1

In einem 5 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wird eine Mischung aus 995 Teilen des Polyesterdiols C, 4,9 Teilen Neopentylglykol, 71,2 Teilen Dimethylolpropionsäure und 298,3 Teilen Tetramethylxyloldiisocyanat auf eine Reaktionstemperatur von 115°C erhitzt, bis ein konstanter NCO-Wert des Gemisches erreicht ist. Anschließend gibt man pro Mol Diisocyanat die 1,88-fache Menge an Molen Trimethylolpropan hinzu und läßt abreagieren, bis der Isocyanatgehalt praktisch Null ist. Das Gemisch wird mit 500 Teilen Butoxipropanol angelöst und auf einmal mit 35,5 Teilen Dimethylethanolamin bei einer Temperatur von 100°C versetzt. Abschließend wurde ein Festkörper von 60 % mit Butoxipropanol eingestellt (M_n 5589, M_w 19062).

Eine Anlösung von 10 Teilen dieses Harzes mit 3 Teilen N-Methylpyrrolidon wies eine Viskosität von 32 dPas (ICI-Platte-Kegel-Viskosimeter) auf. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 7 - 8.

Beispiel 3: Herstellung einer Polyurethanharzdispersion

In einem 5 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wird eine Mischung aus 895,5 Teilen des Polyesterdiols B, 4,4 Teilen Neopentylglykol, 64,0 Teilen Dimethylolpropionsäure und 268,5 Teilen Tetramethylxyloldiisocyanat auf eine Reaktionstemperatur von 115°C erhitzt, bis ein konstanter NCO-Wert des Gemisches erreicht ist. Anschließend gibt man auf pro Mol Diisocyanat die 1,88-fache Menge an Molen Trimethylolpropan hinzu und läßt abreagieren bis der Isocyanatgehalt praktisch Null ist. Nach der Zugabe von 38,2 Teilen N,N-Dimethylethanolamin bei 110°C wird eine

halbe Stunde gerührt. Danach wird bei 80°C deionisiertes Wasser zugegeben und ein Festkörper von 35,8 % eingestellt. Der pH-Wert der Dispersion betrug 7,4. Die Dispersion ist bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil.

Herstellung der pigmentfreien Mischung B1

5 Zu 33,2 Teilen der Polyurethanharzdispersion aus Beispiel 3 werden 43 Teile einer vorgequollenen wäßrigen Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorganischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Verdickungsmittels und 3 Gew.-% Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 900, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen sind, 19,8 Teile entionisiertes Wasser, 0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers und 3,5 Teile einer 3,5%igen Lösung eines handelsüblichen Polyurethanverdickers in Wasser unter Rühren zugesetzt.

Herstellung einer blaupigmentierten Basisfarbe A1

10 12 Teile Paliogenblau, 50 Teile der 60%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1d, 23 Teile Butylglykol und 15 Teile iso-Butanol werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basisfarbe A2

15 27 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chromatierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden in 6,6 Teilen Butylglykol, 23,6 Teilen der 60%igen Polyurethanharzlösung 1d und 13,6 Teilen iso-Butanol durch 15-minütiges Rühren homogen verteilt und anschließend in 29,2 Teile der 60%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1 d unter Rühren einfließen lassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min. gerührt.

Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen I bis V

Aus der Polyurethanharzlösung 1d und der Polyurethanharzdispersion aus Beispiel 3 werden wäßrige Beschichtungszusammensetzungen hergestellt, indem die Basisfarbe A1 bzw. A2 direkt nach deren Herstellung in die Mischung B1 eingerührt wird.

25 Die Viskosität wird anschließend auf eine Auslaufzeit von ca. 25 sec. DIN-4-Becher (20°C) eingestellt.

Tabelle

Zusammensetzung der wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen I bis V in Teilen					
Beispiel	I	II	III	IV	V
A2	19,-	14,25	12,7	9,5	6,3
A1	-	4,25	5,7	8,5	11,3
B1	81,-	81,5	81,6	82,-	82,4
	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

35

Direkt im Anschluß nach der Herstellung der wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen werden sie nach gut bekannten Methoden auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem konventionellen (d.h. lösemittelhaltigen) oder wasserhaltigen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132) gespritzt, nach einer Abluftzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur (bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % und einer Raumtemperatur von 20°C) mit einem handelsüblichen konventionellen 2-Komponenten-Klarlack auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisates und eines Isocyanatvernetzers überlackiert und 30 Minuten bei 60°C getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicke der Basisbeschichtungszusammensetzung beträgt ≈15 µm, die des Klarlackes ≈50 µm.

45 Es werden Beschichtungen erzielt, die bezüglich des metallischen Effekts, der Haftung und der Wolkenfreiheit den in DE-A-41 10 520 beschriebenen Beschichtungen entsprechen.

Patentansprüche

50 1. Überzugsmittel auf der Basis von Polyurethanharzen mit einem Polyurethanharz als Bindemittel, welches herstellbar ist, indem in einem Ester als Lösemittel aus

a) mindestens einer Verbindung mit 2 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen,

b) mindestens einem Di- und/oder Polyisocyanat,

55 c) mindestens einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen mindestens eine Carboxyl-, Sulfonsäuregruppe und/oder Phosphonsäuregruppe aufweist, die vor oder nach dem Einbau der Komponente (c) in das Polyurethanmolekül neutralisiert wird,

d) mindestens einer Verbindung mit mindestens 3 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen,

das Polyurethanharz hergestellt wird und wobei Ethoxiethylpropionat als Lösemittel eingesetzt wird.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, wobei aus den Komponenten (a), (b) und (c) ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt wird, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend zumindest teilweise mit der Komponente (d) umgesetzt werden und wobei sowohl bei der Herstellung des Zwischenprodukts als auch bei der Umsetzung des Zwischenprodukts mit der Komponente (d) Ethoxyethylpropionat als Lösemittel eingesetzt wird.
3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt wird und ggf. weitere Lösemittel als Cosolventien zugesetzt werden.
4. Überzugsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Butoxypropanol als Cosolvens zugesetzt wird.
5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethoxyethylpropionat in einer Menge von 50 bis 5 Gew.%, jeweils bezogen auf den Festkörper der Polyurethanharzlösung, eingesetzt wird.
6. Überzugsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethoxyethylpropionat in einer Menge von weniger als 20 Gew.%, jeweils bezogen auf den Festkörper der Polyurethanharzlösung, eingesetzt wird.
7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Komponenten (a), (b), (c) und (d) bei einer Reaktionstemperatur von 80 bis 150°C durchgeführt wird.
8. Überzugsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Komponenten (a), (b), (c) und (d) bei einer Reaktionstemperatur von 100 bis 120°C durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel eines der Ansprüche 1 bis 8 ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem
 - 1.) eine Basislackbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird,
 - 2.) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,
 - 3.) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und
 - 4.) die Deckschicht zusammen mit der Basisschicht gehärtet wird,
 dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (1) aufgetragene Basislackbeschichtungszusammensetzung und/oder der in Stufe (3) aufgetragene Decklack ein Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ist.
11. Mit einem ggf. mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzug beschichtetes Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Lackschichten mit einem Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 gebildet ist.
12. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
13. Verwendung eines Überzugsmittels nach Anspruch 12 für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen und/oder für die Reparaturlackierung.

Claims

1. Coating composition based on polyurethane resins and containing a polyurethane resin as binder, which can be prepared, in an ester as solvent, by using
 - a) at least one compound having 2 hydroxyl and/or amino groups,
 - b) at least one di- and/or polyisocyanate,
 - c) at least one compound containing two groups which are reactive towards isocyanate groups, these compounds containing, at least in part, at least one carboxylic, sulphonic and/or phosphonic acid group which is neutralized before or after incorporation of component (c) into the polyurethane molecule, and
 - d) at least one compound having at least 3 hydroxyl and/or amino groups
 to prepare the polyurethane resin, and where ethoxyethyl propionate is employed as solvent.
2. Coating composition according to Claim 1, where components (a), (b) and (c) are used to prepare an intermediate which has terminal isocyanate groups, at least some of whose free isocyanate groups are subsequently reacted with component (d) and where ethoxyethyl propionate is used as solvent both in the preparation of the intermediate and in the reaction of the intermediate with component (d).

3. Coating composition according to Claim 1 or 2, characterized in that the resulting reaction product is transferred to an aqueous phase and, if desired, further solvents are added as co-solvents.
4. Coating composition according to Claim 3, characterized in that butoxypropanol is added as co-solvent.
5. Coating composition according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the ethoxyethyl propionate is employed in a quantity of from 50 to 5% by weight, based in each case on the solids content of the polyurethane resin solution.
6. Coating composition according to Claim 5, characterized in that the ethoxyethyl propionate is employed in a quantity of less than 20% by weight, based in each case on the solids content of the polyurethane resin solution.
7. Coating composition according to one of Claims 1 to 6, characterized in that components (a), (b), (c) and (d) are reacted at a reaction temperature of from 80 to 150°C.
8. Coating composition according to Claim 7, characterized in that components (a), (b), (c) and (d) are reacted at a reaction temperature of from 100 to 120°C.
9. Process for the production of coating compositions by mixing and, if desired, dispersing the individual components, characterized in that the coating composition is one of [sic] Claims 1 to 8.
10. Process for the production of a multilayer protective and/or decorative coating on a substrate surface, in which
 - 1.) a basecoat composition is applied,
 - 2.) a polymer film is formed on the surface from the composition applied in stage (1),
 - 3.) a transparent topcoat is applied to the resulting basecoat, and
 - 4.) the topcoat is cured together with the basecoat,
 characterized in that the basecoat composition applied in stage (1) and/or the topcoat applied in stage (3) is a coating composition according to one of Claims 1 to 8.
11. Substrate coated with a single-layer or multilayer protective and/or decorative coating, characterized in that at least one of the layers of the coating is formed using a coating composition according to one of Claims 1 to 8.
12. Water-dilutable coating composition according to one of Claims 1 to 8.
13. Use of a coating composition according to Claim 12 for coating motor vehicle bodies and/or plastic parts and/or for refinishing.

Revendications

1. Composition de revêtement à base de résines de polyuréthane, contenant une résine de polyuréthane en tant que liant et pouvant être produit en préparant la résine de polyuréthane à partir de
 - a) au moins un composé ayant 2 groupes hydroxy et/ou amino,
 - b) au moins un di- et/ou polyisocyanate,
 - c) au moins un composé renfermant deux groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, au moins une partie de ces composés renfermant au moins un groupe carboxy, acide sulfonique et/ou acide phosphonique et qui est neutralisé avant ou après l'incorporation du composant (c) dans la molécule de polyuréthane,
 - d) au moins un composé ayant au moins 3 groupes hydroxy et/ou amino,
 dans un ester en tant que solvant, et en utilisant le propionate d'éthoxyéthyle en tant que solvant.
2. Composition de revêtement selon la revendication 1, où l'on prépare, à partir des composants (a), (b) et (c), un intermédiaire renfermant des groupes isocyanate terminaux, dont les groupes isocyanate libres sont ensuite mis à réagir, au moins partiellement, avec le composant (d) et où aussi bien pour la préparation de l'intermédiaire que pour la réaction de l'intermédiaire avec le composant (d), on utilise le propionate d'éthoxyéthyle en tant que solvant.
3. Composition de revêtement selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le produit de réaction obtenu est transféré dans une phase aqueuse et éventuellement additionné de solvants supplémentaires en tant que co-solvants.
4. Composition de revêtement selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on ajoute du butoxypropanol en tant que co-solvant.

5. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le propionate d'éthoxyéthyle est utilisé en une quantité de 50 à 5% en poids, dans chaque cas par rapport à la teneur en matières solides de la solution de résine de polyuréthane.
6. Composition de revêtement selon la revendication 5, caractérisée en ce que le propionate d'éthoxyéthyle est utilisé en une quantité inférieure à 20% en poids, dans chaque cas par rapport à la teneur en matières solides de la solution de résine de polyuréthane.
7. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la réaction des composants (a), (b), (c) et (d) est réalisée à une température de réaction de 80 à 150°C.
8. Composition de revêtement selon la revendication 7, caractérisée en ce que la réaction des composants (a), (b), (c) et (d) est réalisée à une température de réaction de 100 à 120°C.
9. Procédé de production de compositions de revêtements en mélangeant et éventuellement en dispersant les constituants individuels, caractérisé en ce que la composition de revêtement est une composition de revêtement selon les revendications 1 à 8.
10. Procédé de production d'un revêtement multicouche protecteur et/ou décoratif sur une surface de substrat, dans lequel
- 1.) on applique une composition de revêtement de couche de fond,
 - 2.) il se forme un film polymère sur la surface à partir de la composition appliquée à l'étape (1),
 - 3.) on applique une couche de finition transparente sur la couche de fond ainsi obtenue, et
 - 4.) on cuit la couche de finition conjointement avec la couche de fond,
- caractérisé en ce que la composition de revêtement de couche de fond appliquée à l'étape (1) et/ou la couche de finition appliquée à l'étape (3) sont une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
11. Substrat revêtu d'un revêtement éventuellement multicouche, protecteur et/ou décoratif, caractérisé en ce qu'au moins l'une des couches est formée à l'aide d'une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
12. Composition de revêtement diluable à l'eau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
13. Utilisation d'une composition de revêtement selon la revendication 12 pour le revêtement de carrosseries d'automobiles et/ou de composants plastiques et/ou pour les retouches.

Pat 93 373

June 16, 1993/fe

BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft, Münster

5

Process for the preparation of polyurethane resins and
their use and the use of ethoxyethyl propionate for the
preparation of polyurethane resins

10 The present invention relates to a process for the
preparation of polyurethane resins, in which, in an
ester as solvent,

15 a) at least one compound having 2 hydroxyl and/or
amino groups,

b) at least one di- and/or polyisocyanate,

20 c) at least one compound containing 2 groups which
are reactive toward isocyanate groups, these
compounds containing, at least in part, at least
one group capable of forming anions which is
neutralized before or after incorporation of
component (1 c) into the polyurethane molecule,
25 and

d) at least one compound having at least 3 hydroxyl
and/or amino groups

are used to prepare a polyurethane resin, preferably using components (a), (b) and (c) to prepare an intermediate which has terminal isocyanate groups and at least some of whose free isocyanate groups are
5 subsequently reacted with component (d).

The present invention also relates to the use of the polyurethane resins and to the use of ethoxyethyl propionate as solvent for the preparation of
10 polyurethane resins.

The present invention consequently also relates to coating compositions containing these polyurethane resins, processes for the production of these coating
15 compositions and processes for coating substrates using these coating compositions.

Aqueous polyurethane dispersions and processes for their preparation are known to those skilled in the
20 art. Of particular technical importance is the so-called acetone process. In this process, generally, a prepolymer having NCO end groups is first prepared, which is subsequently dissolved in an inert solvent followed if appropriate by chain lengthening in
25 solution to give a polyurethane of higher molecular weight. The additions made in the so-called acetone process of low-boiling solvents such as, for example, acetone are necessary inter alia in order to reduce the viscosity of the prepolymer and thus to render it

capable of being handled, subsequent dispersion only then being possible.

5 The disadvantage of such preparation processes, taking into account the usually applicable requirement for solvent-free products, is that a technically complex distillation step has to follow the dispersion procedure in order to remove - at least predominantly - the low-boiling component such as acetone. Ketones, for example acetone, are in fact a cause of poor coatings properties in an aqueous system. In addition, ketones such as acetone are toxic to fish and are notable for relatively low flash points (acetone - 18°C, methyl ethyl ketone - 4.4°C and methyl isobutyl ketone + 15.5°C). In the USA methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone are on the list of hazardous air-polluting substances, so that even residual quantities in the coating should be avoided.

20 Replacing ketones by other solvents is carried out in a stripping procedure. This procedure involves removing the ketone as a mixture with the second solvent in vacuo. This implies an additional process step which not only complicates the process but also leads to an increase in the cost of the product. The latter not least because the acetone preferably employed cannot be recycled directly to the process, since anhydrous acetone is preferably employed. The question for the person skilled in the art is thus whether and, if so,

25

to what extent a residual solvent content is acceptable, since it is on this that the complexity of the process depends. To fulfill the requirement for an entirely solvent-free product prepared by this process
5 necessitates a comparatively high expenditure.

The desire is therefore for solvent substitutes which can be employed, instead of the solvents hitherto known and used, in the preparation of aqueous polyurethane
10 dispersions. In this context the solvents used as an alternative to ketones must meet a number of requirements:

- ignition temperatures $> 200^{\circ}\text{C}$
- 15 - inert toward isocyanates (including any impurities)
- widely available industrially
- adequate miscibility with water (may possibly be improved by cosolvents)
- 20 - glass point $> 55^{\circ}\text{C}$
- suitable for coatings (ability to be evaporated)
- favorable price
- appropriate boiling point.

25 In addition to ketones, it is in principle also possible to employ ethers and esters for the synthesis of polyurethane resins. Thus DE-A-40 13 546 discloses the employment of propanediols and/or triols esterified with acetic acid as solvents for the preparation of

polyurethane dispersions by processes which are known per se.

The use of these solvents described in DE-A-40 13 546, however, has the disadvantage that esters of acetic acid, such as methoxypropyl acetate, ethoxypropyl acetate and butoxypropyl acetate, are in general susceptible to hydrolysis. In addition they are not suitable for the preparation of polyurethanes at elevated temperatures of from 100 to 130°C since even at these temperatures they undergo considerable decomposition in the reaction mixture. However, because of ever stricter environmental regulations the requirement is for polyurethane resin solutions with as high a solids content as possible but the preparation of such solutions necessitates the use of elevated temperatures in order to overcome the viscosity problems. In addition, higher temperatures are desirable because of the reduction in reaction time which is associated with them.

Also unsuitable in practice is, for example, methoxypropyl acetate, since at 50 ppm it has too low an MAC value (maximum workplace concentration). Furthermore, methoxypropyl acetate is classified in pregnancy group C. Ethoxypropyl acetate has the disadvantage that the resulting polyurethane solutions are of very high viscosity. Butoxypropyl acetate, finally, has to be ruled out because of its poor solubility in water.

DE-A 41 10 520 discloses the preparation of polyurethane resins in solvents which remain in the coating material and do not have to be exchanged. Examples of suitable solvents which are specified are methoxypropyl acetate, ethoxyethyl acetate (common name for ethylene glycol monoethyl ether acetate) and N-methylpyrrolidine. The acetates specified, however, have the disadvantages already indicated. Moreover, ethoxyethyl acetate has the disadvantage that this solvent, because of the regulations which apply, cannot be used in the USA, for example. These acetates mentioned in DE-A 41 10 520 are therefore likewise not used in practice. Finally, N-methylpyrrolidone (NMP) has the disadvantage that it does not evaporate from the coating film, especially at low temperatures. In addition, the resins prepared in NMP have higher viscosities in comparison with the resins prepared in EEP. The color number of the resins prepared in NMP is, moreover, higher.

20

The object of the present invention is therefore to provide a process for the preparation of polyurethane resins which permits the cost-effective preparation of polyurethane dispersions and does not involve a stripping procedure. This process should also enable the preparation of polyurethane resin solutions having a high solids content. Furthermore, the polyurethane dispersions prepared by this process, when employed in aqueous coating compositions, should lead to coatings

25

whose mechanical properties conform as closely as possible to the properties of coatings obtained using polyurethane dispersions which have been prepared conventionally.

5

This object is surprisingly achieved by a process of the type mentioned at the outset, which is characterized in that the polyurethane resin is prepared in ethoxyethyl propionate (EEP) as solvent.

10

The present invention also relates to the use of the polyurethane resins and to the use of ethoxyethyl propionate as solvent for the preparation of polyurethane resins. In addition, the invention also relates to coating compositions containing these polyurethane resins, to processes for the production of these coating compositions and to methods of coating substrates using these coating compositions, and to substrates coated with these coating compositions.

20

It is surprising and was not foreseeable that the use, specifically, of ethoxyethyl propionate as solvent for the preparation of polyurethane dispersions in processes known per se would enable the cost-effective preparation of polyurethane dispersions in a process not involving a stripping procedure. Ethoxyethyl propionate is commercially available and obtainable directly in relatively large quantities. A further advantage is that, when ethoxyethyl propionate is used

25

as solvent, because of its good viscosity-regulating properties and its good stability at elevated temperatures, it is also possible to prepare polyurethane resin solutions with high solids contents.

5 The polyurethane resin solutions prepared by the process according to the invention are stable on storage over a long period of at least approximately 12 months. In addition, the use of ethoxyethyl propionate as solvent in the known processes for the preparation
10 of polyurethane dispersions has the advantage that the other process parameters do not require significant alteration. Finally, coatings produced using the polyurethane dispersions prepared in accordance with the invention have good mechanical properties, which
15 are comparable with the properties of coatings obtained using polyurethane dispersions which are prepared conventionally.

The process according to the invention is explained in
20 more detail below.

It is essential to the invention that, in the processes known per se for the preparation of polyurethane dispersions, ethoxyethyl propionate is used as solvent
25 instead of the solvents conventionally employed. Ethoxyethyl propionate (also called ethyl 3-ethoxypropionate [sic]) is outstandingly suitable in this context as a replacement for these known solvents which have hitherto been customary. Ethoxyethyl

propionate is unreactive with respect to the starting materials employed in the preparation of the polyurethane resins, and the resulting polyurethane resin solutions are stable on storage over a long period (at least 12 months). In addition, ethoxyethyl propionate is commercially available and is obtainable directly in relatively large quantities. When ethoxyethyl propionate is used as solvent instead of the solvents hitherto customary, it is in addition unnecessary substantially to alter the other process parameters. Switching to the process according to the invention can thus be carried out simply and rapidly and in a cost-effective manner.

In some circumstances it may be necessary to operate the process according to the invention at an elevated reaction solids content (i.e. solvent content during the preparation of the polyurethane resin preferably less than 20% by weight, based on the solids content) and/or with an increase in the proportion of modifying agent and/or an increase in the reaction temperature (particularly preferred range from 100 to 130°C), in order to ensure that the number-average molecular weight of the polyurethane resin obtained corresponds to the number-average molecular weight of the resin prepared in a conventional manner. However, this can readily be determined on the basis of a few routine experiments.

The starting substances which are suitable for the preparation of the polyurethane resin solutions or polyurethane dispersions, for example polyols, isocyanates, chain extenders, reactive components
5 capable of forming salts, and other auxiliaries, are known and are described, for example, in the following publications:

DE-A 26 24 442, DE-A 32 10 051, EP-A 355 433, DE-A 35
10 ,45 618, DE-A 38 13 866, DE-A 40 05 961, DE-A 41 10 520 and DE-A 40 13 546. In respect of examples of suitable structural components of the polyurethane resins, reference is therefore made to these publications.

15 In the process according to the invention for the preparation of the polyurethane resin, it is preferred first to prepare an isocyanate group-containing prepolymer which is then reacted further, preferably by chain lengthening, to prepare the desired polyurethane
20 resin. In this context components (a), (b) and (c) are reacted by the well-known methods of organic chemistry (cf. e.g. Kunststoff-Handbuch, [Plastics Handbook], Volume 7: Polyurethane [Polyurethanes], edited by Dr. Y. Oertel, Karl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1983),
25 preferably by reacting the components in stages (e.g. formation of a first intermediate from components (a) and (b) which is then reacted with (c) to give a second intermediate). However, it is also possible to react components (a), (b) and (c) simultaneously. Examples of

the preparation of the prepolymers are described in DE-A 26 24 442 and DE-A 32 10 051. In addition, however, the polyurethane resins can also be prepared by simultaneously reacting components (a), (b), (c) and (d).

The reaction temperature during the preparation of the prepolymer from components (a), (b) and (c) is usually up to 150°C, preferably between 80 and 150°C and particularly preferably from 100 to 120°C. Higher reaction temperatures, from 100 to 120°C, lead in this case to a reduction in the reaction time and are also desirable for the preparation of polyurethane resin solutions of high solids content, since this makes the resin solutions easier to handle (reduction in viscosity).

Components (a), (b) and (c) are reacted in ethoxyethyl propionate as solvent. In this context the quantity of ethoxyethyl propionate can be varied within wide limits and should be sufficient to form a prepolymer solution of appropriate viscosity. In general up to 70% by weight, preferably from 5 to 50% by weight and particularly preferably less than 20% by weight of solvent, based on the solids content, are employed. Thus the reaction can be carried out in a very particularly preferred manner, for example, at a solvent content of 10 - 15% by weight of EEP, based on the solids content.

Components (a), (b) and (c) can if desired be reacted in the presence of a catalyst, such as organotin compounds and/or tertiary amines.

For the preparation of the prepolymers, the quantities
5 of components (a), (b) and (c) are selected such that the ratio of equivalents of NCO to OH groups is between 2.0 : 1.0 and $> 1.0 : 1.0$, preferably between 1.4 : 1 and 1.1 : 1.

The NCO prepolymer contains at least approximately 0.5%
10 by weight of isocyanate groups, preferably at least 1% by weight of NCO, based on the solids. The upper limit is at approximately 15% by weight, preferably 10% by weight and particularly preferably 5% by weight of NCO.

15 The polyols (component (a)) employed for the preparation of the prepolymer may be of low and/or high molecular weight and may contain anionic groups which are slow to react. To increase the hardness of the polyurethane, low molecular weight polyols can be
20 employed. They have a molecular weight of from 60 to approximately 400 and may contain aliphatic, alicyclic or aromatic groups. In this case quantities of up to 30% by weight of the overall polyol components, preferably from approximately 2 to 20% by weight, are
25 employed.

To obtain an NCO prepolymer of great flexibility, a high proportion of a predominantly linear polyol having a preferred OH number of from 30 to 150 mg of KOH/g should be added. Up to 97% by weight of the entire

polyol may comprise saturated and unsaturated polyesters and/or polyethers having a number-average molecular mass M_n of from 400 to 5000. The polyether diols selected should not introduce excessive quantities of ether groups, since otherwise the polymers formed swell in water. Polyester diols are prepared by esterifying organic dicarboxylic acids or their anhydrides with organic diols, or are derived from a hydroxycarboxylic acid or from a lactone. To prepare branched polyester polyols, it is possible to a minor extent to employ polyols of polycarboxylic acids having a higher functionality. Linear polyester diols are preferably employed.

Examples which can be mentioned of polyether polyols are polyoxyalkylene polyols, especially polyoxypropylene glycols having a molecular weight of from 300 to 3000 (number average).

As component (a) it is also possible to employ polyester polyols whose acid component consists at least partly of dimeric fatty acids. Such systems are described in, for example, US-A 4 423 179. Apart from the diols listed, compounds containing amino groups are also suitable as component (a) for preparing the prepolymer, but preferably the di- and polyols listed are employed.

Typical multifunctional isocyanates (component (b)) which are used are aliphatic, cycloaliphatic and/or aromatic polyisocyanates having at least 2 isocyanate

groups per molecule. The isomeric [sic] or isomeric mixtures of organic diisocyanates are preferred. Because of their good resistance to ultraviolet light; (cyclo)aliphatic diisocyanates result in products with little tendency to yellowing. The polyisocyanate component used to form the prepolymer may also contain a proportion of more highly functional polyisocyanates, provided that this does not cause any gel formation. Triisocyanates which have proven suitable are products formed by trimerization or oligomerization of diisocyanates or by reaction of diisocyanates with polyfunctional compounds containing OH or NH groups. The average functionality can be lowered if desired by adding monoisocyanates.

For the preparation of polyurethane resin solutions of high solids content, the diisocyanates employed are in particular those of the general formula (I)

(I)

in which X is a divalent, aromatic hydrocarbon radical, preferably an optionally halogen-, methyl- or methoxy-substituted naphthalene, diphenylene, 1,2-, 1,3- or 1,4-phenylene radical, particularly preferably a 1,3-phenylene radical, and R_1 [sic] and R_2 [sic] are an

alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, particularly preferably a methyl radical.

Diisocyanates of the formula (I) are known (they are
5 described in, for example, EP-A 101 832, US-A
3,290,350, US-A 4,130,577 and US-A 4,439,616) and some
are commercially available (for example, 1,3-bis(2-
isocyanatoprop-2-yl)benzene is sold by the American
Cynamid [sic] Company under the tradename TMXDI
10 (META)).

In addition to the diisocyanates of the formula (I) or
instead of them, it is also possible to employ other
aliphatic and/or cycloaliphatic and/or aromatic
15 polyisocyanates. Examples of polyisocyanates which can
be employed in addition are 1,3- and 1,4-phenylene
diisocyanate, 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate,
xylylene diisocyanate, 4,4'-bisphenylene diisocyanate,
1,4- and 1,5-naphthylene diisocyanate, diphenylmethane
20 diisocyanate, isophorone diisocyanate, cyclopentylene
diisocyanate, cyclohexylene diisocyanate, methylcyclo-
hexylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diiso-
cyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene
diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexa-
25 methylene diisocyanate, propylene diisocyanate, ethyl-
ethylene diisocyanate and trimethylhexane diisocyanate.

Polyurethanes are generally incompatible with water
unless specific components have been incorporated

and/or special preparation steps carried out during their synthesis. For instance, the preparation of the polyurethane resins can be carried out using compounds which contain two H-active groups which react with isocyanate groups, and contain at least one group which ensures dispersibility in water (carrier groups). Suitable carrier groups are nonionic groups (e.g. polyethers), anionic groups, mixtures of these two groups, or cationic groups.

10

Thus the acid number incorporated into the polyurethane resin may be of such an extent that the neutralized product gives a stable dispersion in water. Compounds used for this purpose are those containing two H-active groups which react with isocyanate groups, and at least one group capable of forming anions. Suitable groups which react with isocyanate groups are, in particular, hydroxyl groups and primary and/or secondary amino groups. Groups capable of forming anions are carboxyl, sulfo and/or phosphonic acid groups. It is preferred to use carboxylic acid or carboxylate groups. Their propensity to react should be so low that the isocyanate groups of the diisocyanate react preferentially with the other groups of the molecule which are reactive toward isocyanate groups. Alkanoic acids having two substituents on the carbon atom are employed for this purpose. The substituent may be a hydroxyl group, an alkyl group or an alkylol group. These polyols have at least one, generally from 1 to 3

carboxyl groups per molecule. They have from 2 to about 25, preferably from 3 to 10 carbon atoms. The carboxyl group-containing polyol may make up from 3 to 100% by weight, preferably from 5 to 50% by weight, of the overall polyol component in the NCO prepolymer.

The quantity of ionizable carboxyl groups available in salt form by neutralization of the carboxyl groups is in general at least 0.4% by weight, preferably at least 0.7% by weight, based on the solids. The upper limit is about 6% by weight. The quantity of dihydroxy alkanolic acids in the unneutralized prepolymer gives an acid number of at least 5, preferably at least 10. In the case of very low acid numbers, further measures are generally necessary in order to achieve dispersibility in water.

The upper limit for the acid number is at 70, preferably at 40, mg of KOH/g, based on the solids. The acid number is preferably in the range from 20 to 30 mg of KOH/g.

Examples of a suitable compound containing at least 2 groups which react with isocyanate groups and at least one group capable of forming anions are dihydroxypropionic acid, dimethylolpropionic acid, dihydroxysuccinic acid or dihydroxybenzoic acid. Also suitable are the polyhydroxy acids accessible by oxidation of monosaccharin, for example glycolic acid,

saccharic acid, mucic acid, glycuronic acid and the like.

Examples of compounds containing amino groups are -
diaminovaletic acid, 3,4-diaminobenzoic acid, 2,4-di-
5 aminotoluene-5-sulfonic acid, 4,4'-diaminodiphenyl
ethersulphonic acid and the like.

Examples of tertiary amines which are suitable for
neutralizing the anionic groups are trimethylamine,
10 ,triethylamine, dimethylaniline, diethylaniline,
triphenylamine, dimethylethanolamine and the like. If
the neutralization takes place in the organic phase, it
is preferred to employ triethylamine, with
dimethylethanolamine being preferred in the case of
15 neutralization in the aqueous phase. As compounds which
contain two groups which are reactive toward isocyanate
groups, but which are free from groups capable of
forming anions, it is for example possible to employ
low molecular weight diols or diamines containing
20 primary or secondary amino groups.

In a second stage, the isocyanate groups of the
prepolymer which are still present are reacted with a
modifying agent. This reaction leads, in particular, to
25 a further linking and to an increase in the molecular
weight. The quantity of this modifying agent is
determined by its functionality and the NCO content of
the prepolymer. The ratio of equivalents of the active
hydrogen atoms in the modifying agent to the NCO groups

in the prepolymer should generally be lower than 4:1 and should preferably be in the range between 3:1 and 2:1.

- 5 The modifying agents employed for the reaction with the prepolymer are preferably diols and particularly preferably tri- and/or polyols.

However, it is also possible to employ other compounds
10 containing active hydrogen atoms as modifying agents, for example polyamines, albeit only provided that the reaction of the prepolymer with the modifying agent can be carried out in an organic solvent (controllably) and that this reaction is not accompanied by any unwanted
15 reactions, for example the gelation at the point of dropwise addition of the amine, as is often observed when using polyamines.

Examples of polyols containing at least 3 hydroxyl
20 groups are trimethylol propane, glycerol, diglycerol, erythritol, mesoerythritol, arabitol, adonitol, etc. Trimethylolpropane is preferably employed. The reaction of the prepolymer with the tri- and/or polyol is preferably controlled by the stoichiometry of the
25 compounds employed such that chain lengthening occurs.

The polyurethane resins prepared by means of the process according to the invention conventionally have a number-average molecular weight of from 1000 to

30,000, preferably from 1500 to 20,000 (determined in each case by gel permeation chromatography with polystyrene as standard), and an acid number of from 5 to 70 mg of KOH/g, preferably from 10 to 30 mg of KOH/g.

The polyurethane resins prepared by the process according to the invention and dissolved in ethoxyethyl propionate are usually diluted further with other solvents, so that the polyurethane resin solutions obtained preferably have a solids content of up to 70% by weight, particularly preferably a solids content of from 50 to 60% by weight. If, however, relatively large quantities of ethoxyethyl propionate are employed during the actual preparation of the polyurethane resins, then dilution with other organic solvents can also be dispensed with.

Examples of solvents which are suitable for diluting the polyurethane resin solution are butoxypropanol, methoxybutanol, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol monoisopropyl ether, methyldiglycol and propylene glycol mono-tert-butyl ether. The selection of these solvents depends on the desired properties of the coating compositions.

The polyurethane resin solutions prepared by the process according to the invention, prepared in ethoxyethyl propionate and, if desired, diluted further

can be employed directly for producing the base colors of a mixing system. In this case the further components of the base colors, for example pigments, conventional auxiliaries and additives and, if desired, other
5 additional binders, and the like, are incorporated into the resulting polyurethane resin solutions - as described in DE-A 41 10 520 - by methods which are known to those skilled in the art, by mixing and, if desired, dispersion.

10

For the production of water-dilutable coating compositions using the mixing system, the water-free base colors required for the desired color, and at least one water-containing, pigment-free component, are
15 then mixed shortly prior to the application of the coating composition.

20

The polyurethane resin solutions prepared by the process according to the invention and containing ethoxyethyl propionate are also suitable for the production of aqueous coating compositions. In this case the polyurethane resin solution prepared by the process according to the invention and containing ethoxyethyl propionate is transferred to an aqueous
25 phase, which involves the solution being dispersed in water by methods which are well known to those skilled in the art. In contrast to the polyurethane resin solutions prepared by conventional processes, it is not necessary to distill off the ethoxyethyl propionate

used as solvent. Instead, the ethoxyethyl propionate can remain in the coating composition. It may if desired be advantageous also to add other cosolvents to the aqueous coating composition obtained. Butoxy propanol is particularly suitable for this purpose since, with butoxy propanol as cosolvent, excellent application results and outstanding optical and mechanical properties of the resulting coating are obtained. In addition - depending on the intended use and profile of requirements of the coating compositions - other solvents are also suitable as cosolvents, for example 3-methoxy butanol, propylene glycol monopropyl ether, propylene glycol mono-tert-butyl ether, propylene glycol monoisopropyl ether and butylglycol.

For the production of aqueous coating compositions, however, it is also possible first to dilute the polyurethane resins prepared by the process according to the invention and dissolved in ethoxyethyl propionate, further with the abovementioned cosolvents and then to disperse these dilute polyurethane resin solutions in water by methods well known to those skilled in the art. In this way, depending on the cosolvents chosen, dispersion in water may in some cases be possible with greater ease.

The production of the aqueous coating compositions from the polyurethane dispersions prepared in accordance with the invention, by incorporating the remaining

components such as, for example, pigments, auxiliaries and additives, other binders and the like, is carried out by well-known conventional methods (mixing and, if desired, dispersion) and therefore requires no more
5 detailed explanation.

The polyurethane resins prepared by the process according to the invention are particularly suitable for use in coating compositions used to produce
10 multilayer coatings.

The present invention therefore also relates to a process for the production of a multilayer protective and/or decorative coating on a substrate surface, in
15 which

- 1.) a basecoat composition is applied,
- 2.) a polymer film is formed on the surface from the
20 composition applied in stage (1),
- 3.) a transparent topcoat is applied to the resulting basecoat, and
- 25 4.) the topcoat is cured together with the basecoat.

The process is characterized in that the basecoat composition applied in stage (1) and/or the topcoat

applied in stage (3) contains a polyurethane resin prepared by the process according to the invention.

5 The aqueous polyurethane dispersions prepared by the process according to the invention are particularly suitable, furthermore, for the production of aqueous coating compositions for the coating of motor vehicle bodies (production line coating) and/or plastic parts. However, they can also be applied to other substrates,
10 for example glass, metals, wood and the like. In addition, they are preferably employed for the production of water-dilutable refinish coatings, especially in the area of automotive refinishing. They are particularly well suited to the production of
15 aqueous basecoats for the refinishing of motor vehicles. In addition to this, however, the polyurethane dispersions prepared in accordance with the invention also find numerous other areas of application, from adhesives and leather finishing
20 compositions to coating compositions for a very wide variety of application areas, for example fillers or coating compositions for industrial products, large machines etc.

25 The invention is now illustrated in more detail on the basis of examples. In these examples all indications of parts and percentages are by weight, unless expressly stated otherwise.

Polyester A

In an apparatus conventional for polyester synthesis, 891.2 parts of Pripol 1013 (commercial dimeric fatty acid with a monomer content of not more than 0.1%, a trimer content of not more than 2%, an acid number of from 195 to 198 mg of KOH/g and a hydrolysis number of 198 - 202 mg of KOH/g), 292.8 parts of hexane-1,6-diol, 360.3 parts of isophthalic acid and 250.7 parts of neopentyl glycol together with xylene as entraining agent are reacted to an acid number < 5.0. The xylene is distilled off and the polyester is run up to an acid number of 3 - 4. The batch is cooled to 110°C and dissolved in ethylethoxy propionate to a solids content of 70.2%. The polyester A has an M_n value of 2333 and an M_w value of 4912.

Polyester B

In an apparatus conventional for polyester synthesis, 371.2 parts of Pripol 1013, 107.7 parts of cyclohexanedimethanol, 723.3 parts of neopentylglycol hydroxypivalate, 17.2 parts of ethylbutylpropanediol, 392.6 parts of neopentylglycol, 0.8 part of n-butyltin oxide hydrate and 1018.7 parts of isophthalic acid together with cyclohexane as entraining agent are reacted to an acid number < 5.0. The cyclohexane is distilled off and the polyester is run up to an acid number of < 1.5. The batch is cooled to approximately

110°C and dissolved with ethylethoxy propionate to 79.5%. The polyester B has an M_n value of 2352 and an M_w value of 4578.

5 **Polyester C**

This polyester corresponds to polyester B, but has been dissolved to an SC of 79.5% in N-methylpyrrolidone.

10 **Examples 1 a, 1 b, 1 c and 1 d (preparation of the polyurethane resin solutions 1a - 1d)**

In a 5 l reaction vessel with stirrer and reflux condenser, a mixture of 1462.6 parts of the polyester diol A, 14.7 parts of neopentylglycol, 89.4 parts of dimethylolpropionic acid and 450.9 parts of tetramethylxylene diisocyanate are heated at a reaction temperature of a) 95°C, b) 105°C, c) 115°C and, respectively, d) 125°C until a constant NCO value of the mixture is reached. Subsequently, per mole of diisocyanate prepolymer, 1.78 times the quantity of moles of trimethylolpropane are added and the mixture is allowed to react until the isocyanate content is virtually zero. The mixture is dissolved with 924 parts of butoxypropanol and, in one portion at a temperature of 100°C, 55.7 parts of N,N-dimethylethanolamine are added. The mixture was finally adjusted to a solids content of 60% with butoxypropanol.

The GPCs were measured using tetrahydrofuran as mobile phase at a flow rate of 0.9 ml/min and an average pressure of 24 bar on a separating column from Waters (Kombi) and polystyrene as standard.

5

Example	1 a	1 b	1 c	1 d
Reaction temperature °C	95	105	115	125
M_n	7,010	6,784	6,065	5,861
10 M_w	33,612	33,082	27,655	28,657

Example 2: Preparation of the polyurethane resin solution 2

15 In a 5 l reaction vessel with stirrer and reflux condenser, a mixture of 1492.5 parts of the polyester diol B, 7.4 parts of neopentylglycol, 106.7 parts of dimethylolpropionic acid and 447.4 [lacuna] of tetramethylxylene diisocyanate is heated to a reaction

20 temperature of 115°C until a constant NCO value of the mixture is reached. Subsequently, per mole of diisocyanate, 1.88 times the quantity of moles of trimethylol propane are added and the mixture is allowed to react until the isocyanate content is

25 virtually zero. The mixture is dissolved with 500 parts of butoxypropanol and, in one portion at a temperature of 100°C, 53.2 parts of dimethylethanolamine are added. The mixture was finally adjusted to a solids content of 60% with butoxypropanol (M_n 5426, M_w 18532).

A solution of 10 parts of this resin with 3 parts of N-methylpyrrolidone had a viscosity of 19 dPas (ICI plate/cone viscometer). The Gardner color number is 4 - 5.

5

Comparison Example 1: Preparation of the polyurethane resin solution C1

10 In a 5 l reaction vessel with stirrer and reflux condenser, a mixture of 995 parts of the polyester diol C, 4.9 parts of neopentylglycol, 71.2 parts of dimethylolpropionic acid and 298.3 parts of tetramethylxylene diisocyanate is heated to a reaction temperature of 115°C until a constant NCO value of the
15 mixture is reached. Subsequently, per mole of diisocyanate, 1.88 times the quantity of moles of trimethylolpropane are added and the mixture is allowed to react until the isocyanate content is virtually zero. The mixture is dissolved with 500 parts of
20 butoxypropanol and, in one portion at a temperature of 100°C, 35.5 parts of dimethylethanolamine are added. The mixture was finally adjusted to a solids content of 60% with butoxypropanol (M_w [sic] 5589, M_w 19062).

25 A solution of 10 parts of this resin with 3 parts of N-methylpyrrolidone had a viscosity of 32 dPas (ICI plate/cone viscometer). The Gardner color number is 7 - 8.

Example 3 Preparation of a polyurethane resin dispersion

In a 5 l reaction vessel with stirrer and reflux
5 condenser, a mixture of 895.5 parts of the polyester
diol B, 4.4 parts of neopentylglycol, 64.0 parts of
dimethylolpropionic acid and 268.5 parts of tetra-
methylxylene diisocyanate is heated at a reaction
temperature of 115°C until a constant NCO value of the
10 mixture is reached. Subsequently, per mole of
diisocyanate, 1.88 times the quantity of moles of
trimethylolpropane are added and the mixture is allowed
to react until the isocyanate content is virtually
zero. Following the addition of 38.2 parts of
15 N,N-dimethylethanolamine at 110°C, the mixture is
stirred for half an hour. Deionized water is then added
at 80°C and the mixture is adjusted to a solids content
of 35.8%. The pH of the dispersion was 7.4. The
dispersion is stable at room temperature over a
20 relatively long period.

Preparation of the pigment-free mixture B1

The following are added with stirring to 33.2 parts of
25 the polyurethane resin dispersion of Example 3: 43
parts of a preswollen aqueous paste containing 3% by
weight of an inorganic sodium magnesium phyllosilicate
thickening agent and 3% by weight of polypropylene
glycol having a number-average molecular weight of 900,

the percenta being based on the tot weight of the
paste, 19.8 parts of deionized water, 0.5 part of a
commercially available antifoam and 3.5 parts of a 3.5%
strength solution of a commercially available
5 polyurethane thickener in water.

Preparation of a blue-pigmented base color A1

12 parts of Paliogen Blue, 50 parts of the 60% strength
10 neutralized polyurethane resin solution 1d, 23 parts of
butylglycol and 15 parts of isobutanol are mixed with
stirring and dispersed using a sand mill.

Preparation of an aluminum-containing base color A2

15
27 parts of an aluminum bronze chromatized in
accordance with DE-A 3 636 183 (aluminum content 65%,
average particle diameter 15 m) are homogeneously
dispersed in 6.6 parts of butylglycol, 23.6 parts of
20 the 60% strength polyurethane resin solution 1d and
13.6 parts of isobutanol by stirring for 15 minutes,
and are then run with stirring into 29.2 parts of the
60% strength neutralized polyurethane resin solution
1d. This mixture is stirred for a further 30 minutes
25 using a high-speed stirrer at 100 rpm.

Preparation of coating compositions I to V

Polyurethane resin solution 1d and the polyurethane resin dispersion of Example 3 are used to prepare aqueous coating compositions by stirring the base color A1 or A2, respectively, directly after its preparation into the mixture B1.

The viscosity is then adjusted to a flow time of about 25 sec. from a DIN-4 cup (20°C).

Table: Composition of the aqueous basecoat compositions I to V, in parts

Example	I	II	III	IV	V
A2			19.00	14.25	12.7
	9.5	6.3			
A1			-	4.25	5.7
	8.5	11.3			
B1			81.00	81.5	81.6
	82.00	82.4			
			100.00	100.00	100.00
	100.00	100.00			

Directly after the preparation of the aqueous basecoat compositions they are sprayed by well-known methods onto phosphatized steel panels (Bonder 132) coated with

a commercially available electrodeposition coating and
a conventional (i.e. solvent-containing) or water-
containing filler, and after a flash-off time of 30
minutes at room temperature (at a relative atmospheric
5 humidity of 50% and a room temperature of 20°C) are
coated over with a commercially available, conventional
2-component clearcoat based on a hydroxyl group-
containing acrylate copolymer and on an isocyanate
crosslinking agent, and are dried at 60°C for 30
10 minutes. The dry film thickness of the basecoat
composition is 15 m, that of the clearcoat 50 m.

The coatings obtained correspond to those described in
DE-A 41 10 520 in respect of the metallic effect, the
15 adhesion and the freedom from clouding.

Patent Cla

1. Process for the preparation of polyurethane resins, in which,

5

in an ester as solvent,

10

a) at least one compound having 2 hydroxyl and/or amino groups,

b) at least one di- and/or polyisocyanate,

15

c) at least one compound containing 2 groups which are reactive toward isocyanate groups, these compounds containing, at least in part, at least one group capable of forming anions which is neutralized before or after incorporation of component (c) into the polyurethane molecule, and

20

d) at least one compound having at least 3 hydroxyl and/or amino groups

25

are used to prepare a polyurethane resin, preferably using components (a), (b) and (c) to prepare an intermediate which has terminal isocyanate groups and at least some of whose free isocyanate groups are subsequently reacted

with component (d), characterized in that
ethoxyethyl propionate is employed as solvent
in the process.

- 5 2. Process according to claim 1, characterized in
 that the resulting reaction product is transferred
 to an aqueous phase and, if desired, further
 solvents are added as cosolvents.
- 10 3. Process according to claim 2, characterized in
 that butoxypropanol is added as cosolvent.
4. Process according to one of claims 1 to 3,
 characterized in that the ethoxyethyl propionate
15 is employed in a quantity of from 50 to 5% by
 weight, preferably less than 20% by weight, based
 in each case on the solids content of the
 polyurethane resin solution.
- 20 5. Process according to one of claims 1 to 4,
 characterized in that components (a), (b), (c) and
 (d) are reacted at a reaction temperature of from
 80 to 150°C, preferably from 100 to 120°C.
- 25 6. Coating composition based on polyurethane resins,
 characterized in that it contains as binder a
 polyurethane resin prepared in accordance with one
 of claims 1 to 5.

7. Process for the production of coating compositions by mixing and, if desired, dispersing the individual components, characterized in that the coating composition contains a polyurethane resin prepared in accordance with one of claims 1 to 5.

8. Process for the production of a multilayer protective and/or decorative coating on a substrate surface, in which

1.) a basecoat composition is applied,

2.) a polymer film is formed on the surface from the composition applied in stage (1),

3.) a transparent topcoat is applied to the resulting basecoat, and

4.) the topcoat is cured together with the basecoat,

characterized in that the basecoat composition applied in stage (1) and/or the topcoat applied in stage (3) contains a polyurethane resin which has been prepared in accordance with one of claims 1 to 4.

9. Substrate coated with a single-layer or multilayer protective and/or decorative coating,

characterized in that at least one of the layers of the coating contains a polyurethane resin which has been prepared in accordance with one of claims 1 to 5.

5

10. Use of the polyurethane resins prepared by the process according to one of claims 1 to 5 as binder in water-dilutable coating compositions.

10

11. Use of the polyurethane resins prepared by the process according to one of claims 1 to 5 as binder in water-dilutable coating compositions for coating motor vehicle bodies and/or plastic parts and/or as binder in water-dilutable coating compositions for refinishing, especially for automotive refinishing.

15

12. Use of ethoxyethyl propionate as viscosity-regulating, nonreactive component in the preparation of polyurethanes, especially for aqueous polyurethane dispersions.

20

Process for the preparation of polyurethane resins and their use and the use of ethoxyethyl propionate for the preparation of polyurethane resins

Abstract

The present invention relates to a process for the preparation of polyurethane resins, in which,

in an ester as solvent,

- a) at least one compound having 2 hydroxyl and/or amino groups,
- b) at least one di- and/or polyisocyanate,
- c) at least one compound containing 2 groups which are reactive toward isocyanate groups, these compounds containing, at least in part, at least one group capable of forming anions which is neutralized before or after incorporation of component (c) into the polyurethane molecule, and
- d) at least one compound having at least 3 hydroxyl and/or amino groups

are used to prepare a polyurethane resin, preferably using components (a), (b) and (c) to prepare an intermediate which has terminal isocyanate groups and

at least some of whose free isocyanate groups are subsequently reacted with component (d), characterized in that ethoxyethyl propionate is employed as solvent.